

УДК 547.9:582.284.5

АЛИФАТИЧЕСКИЕ И ТРИТЕРПЕНОВЫЕ ПРОДУКТЫ ОМЫЛЕНИЯ ЭФИРНЫХ ЭКСТРАКТОВ *POPULUS NIGRA* L.

© Т.П. Кукина^{1*}, И.А. Елиин¹, О.И. Сальникова¹, И.В. Ельцов²

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО
РАН, пр. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия),
e-mail: kukina@nioch.nsc.ru

² Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2,
Новосибирск, 630090 (Россия)

Исследование имеет дело с экстрактивными веществами, составляющими около 15% биомассы. Экстракты, получаемые из коры и листьев тополя, и высокоочищенные компоненты из них могут найти применение, в том числе, в качестве лекарственных средств, пищевых добавок, нутрицевтиков, биопестицидов и косметических продуктов. Изучен состав нейтральных липофильных компонентов коры и листьев тополя черного *Populus nigra* L., а также соцветий мужских и женских растений и пыльцы. В качестве экстрагента сырья использован метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), обладающий всеми достоинствами диэтилового эфира, но лишенный его недостатков. Он не образует перекисей и не создает повышенной загазованности за счет более высокой температуры кипения. Методами хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) исследован химический состав МТБЭ экстрактов использованного сырья. В экстрактах коры и листьев идентифицированы 40 нейтральных компонентов, в соцветиях и пыльце – 60 нейтральных соединений, в том числе углеводороды, кетоны, алифатические и тритерпеновые спирты, стерины. 34 компонента обнаружены в кислой фракции экстрактов соцветий и пыльцы. Состав кислых компонентов соцветий и пыльцы отличается от исследованных ранее составляющих коры и листьев.

Ключевые слова: экстрактивные вещества, хроматомасс-спектрометрия, метил-трет-бутиловый эфир.

Введение

Семейство ивовых (*Salicaceae*) включает в себя около 400 видов, входящих в состав трех родов: тополь (*Populus*, 25–30 видов), ива (*Salix*, 350–370 видов) и чозения (*Chosenia*, 1 вид). Ареал естественного произрастания растений семейства ивовых в России – более 20 млн га. В Новосибирской области ивовые представлены 14 основными видами дикорастущих ив и 5 видами тополей. Растения семейства ивовых уникальны в своем роде, так как прирост биомассы происходит в 4–9 раз быстрее, чем у деревьев других пород. Поэтому наряду с использованием в качестве топлива или источника биоэтанола ивовые могут рассматриваться как биофабрики наработки биоактивных растительных метаболитов. Растения семейства составляют основу озеленения городов и лесополос в сельской местности. Решение проблемы омоложения и обновления искусственных насаждений сопоставимо с промышленной заготовкой древесины этих пород, что, несомненно, ставит проблему утилизации растительной биомассы. В этой связи назрела необходимость углубленного изучения состава экстрактивных веществ, особенно липофильных, коим ранее уделялось наименьшее внимание.

Литература отражает более 200 компонентов, выделенных из различных видов тополя и ивы, большинство – водо- и спирторастворимые соединения, активные субстанции официальных препаратов [1–8]. В то же

Кукина Татьяна Петровна – старший научный сотрудник, доцент, e-mail: kukina@nioch.nsc.ru

Елиин Иван Александрович – аспирант, младший научный сотрудник, e-mail: kumatoid@nioch.nsc.ru

Сальникова Ольга Иосифовна – ведущий инженер, e-mail: olga@nioch.nsc.ru

Ельцов Илья Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии, e-mail: eiv@fen.nsu.ru

время липофильные компоненты растений рода тополь практически не исследованы, несмотря на доказанную биологическую активность, за исключением осины *Populus tremula* L. и тополя осинообразного *P. tremuloides*, произрастающего в Западной полушарии [1–17]. Ценность сведений о них заклю-

* Автор, с которым следует вести переписку.

чается в результатах исследования коры и древесины, т.е. вегетативных частей дерева с наибольшей биомассой и относительной стабильностью состава при хранении сырья [4, 5]. В листьях осины установлен состав биоактивных 4,4-диметилстеринов, составляющих 0.17% веса исходного сырья [10]. Исследование липофильных компонентов тополя черного в основном ограничено метаболитами почек тополя как источника биоактивного эфирного масла [18–21]. Ранее нами исследованы липофильные кислые компоненты коры тополя черного *Populus nigra* L. [22], а также идентифицирован ряд алифатических и тритерпеновых компонентов коры [23]. Целью данной работы являлось углубленное изучение состава алифатических и тритерпеновых соединений вегетативных и генеративных частей тополя черного *P. nigra* L. Объектом исследования были компоненты неомыляемых веществ (НВ) экстрактов коры и листьев, а также кислые и нейтральные составляющие соцветий и пыльцы тополя черного.

Экспериментальная часть

Образцы сырья коры тополя черного *P. nigra* L. 1–3 заготовлены дважды: в августе и октябре 2014 г. с одних и тех же деревьев. Образцы 4 и 5 заготавливали в августе и октябре 2014 г., августе и октябре 2015 г., и августе и октябре 2016 г. в фазу начала и окончания опадения листьев. Листья тополя черного (мужские растения) – в июле 2015 г. после полного окончания опадения семян. Мужские и женские соцветия и пыльца – в мае 2017 г. в фазе обильного цветения.

Все образцы сырья заготовлены в районе пос. Огурцово, НСО. Исследованы следующие образцы сырья (табл. 1, образцы 1–9, в таблице приведены усредненные выходы экстрактивных веществ для каждого типа сырья). Воздушно-сухое сырье после размола экстагировали в проточном перколяторе (образцы 1–3) или в аппарате Сокслета (образцы 4–9) метил-трет-бутиловым эфиром (МТБЭ) аналогично [22]. Пробоподготовка для ГХ-МС включала процедуру гидролиза и хроматографического фракционирования на силикагеле [24–26]. Выходы экстрактов и неомыляемых веществ приведены в таблице 1 в процентах от массы воздушно-сухого сырья. Хроматографический анализ проведен на приборе Hewlett Packard G 1800 A, как описано ранее [25, 26]. Результаты анализа алифатических и тритерпеновых компонентов неомыляемых веществ приведены в таблице 2. Для удобства сравнения состава экстрактов разных частей дерева данные приведены в мг/100 г воздушно-сухого сырья (мг%).

Для облегчения анализа МТБЭ-экстракты сначала разделяли на кислые и нейтральные компоненты по традиционной схеме [24–26]. Для этого была необходима стадия фракционирования – омыление: с помощью щелочного гидролиза были получены фракции суммарных кислот и неомыляемых веществ. Кислые компоненты анализировали в виде метиловых эфиров, как описано ранее [22]. Неомыляемый остаток дополнительно фракционировали хроматографически на колонке с силикагелем и анализировали аналогично [24–26] без дериватизации.

Выделение неомыляемых веществ экстрактов. Навеску исследуемого экстракта растворяли в омыляющей смеси, содержащей 15% едкого кали, 10% дистиллированной воды и 75% этилового спирта по весу, из расчета 10-кратного количества омыляющей смеси по отношению к взятой навеске. Смесь кипятили на магнитной мешалке с подогревом при интенсивном перемешивании в колбе, снабженной обратным холодильником с водяным охлаждением, в течение 1,5 часа. После окончания реакции (контроль вели по ТСХ до исчезновения фракции сложных эфиров) реакционную смесь разбавляли водой в 4 раза и экстрагировали в делительной воронке свежеперегранным метил-трет-бутиловым эфиром (4×100 мл). Объединенные эфирные вытяжки отмывали в делительной воронке дистиллированной водой (4×100 мл), сушили над безводным сульфатом натрия и вакуумировали.

Выделение суммарных кислот. Реакционную смесь после отделения неомыляемых веществ подкисляли 10%-ной соляной кислотой до pH=2 и экстрагировали свежеперегранным МТБЭ в делительной воронке (4×100 мл). Объединенные эфирные вытяжки промывали дистиллированной водой и вакуумировали на ротационном испарителе до полного удаления растворителя.

Хроматографическая очистка нейтральных соединений. Навеску неомыляемого остатка экстракта 2–3 г растворили в диэтиловом эфире и нанесли на колонку с 25 г силикагеля сухим способом. Для этого к эфирному раствору добавили силикагель в количестве 3 г и удалили растворитель на ротационном испарителе при нагреве до 30 °С и остаточном давлении 400 мм рт.ст. Высушенный силикагель с нанесенным образцом

при помощи воронки осторожно ссыпали в подготовленную колонку таким образом, чтобы над поверхностью силикагеля был слой растворителя не менее 0,5 см. Колонку элюировали гексаном с повышающимся от 0 до 50% содержанием МТБЭ. Отбор фракций осуществляли в пенициллиновые флаконы объемом 10 мл, собирая по 7.5 мл. Объединение фракций осуществляли в соответствии с результатами тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol и Sorbfil, развитие хроматограммы проводили смесью гексана с МТБЭ от 3 : 1 до 1 : 1. Проявление хроматограмм осуществляли смесью этанола, серной кислоты и ванилина в соотношении 90 : 10 : 1. Все фракции, содержащие углеводороды, спирты и стеринны, анализировали при помощи ГХ-МС. Данные по содержанию идентифицированных компонентов в мг% (мг на 100 г сырья) сведены в таблицу 2 (см. обсуждение результатов). Пересчет данных ХМС анализа в мг% проделан для удобства сравнения разных видов сырья в плане перспективности комплексной переработки.

Фракционирование фракции диметилстеаринов. Фракция, обогащенная диметилстеариновыми компонентами, проацетилована уксусным ангидридом в пиридине и разделена хроматографически на силикагеле с AgNO_3 10 : 1. как описано в [24]. В результате получены фракции, обогащенные ацетатами фитола (67% по ХМС), эуфола и бутироспермола (10.5 : 74.3%) и бутироспермола и лупеола (83.8 : 14.8 и 62.7 : 31.0%), а также фракции с компонентами, отсутствующими в базе данных. Повторная хроматография фракции с наивысшим содержанием бутироспермола привела к получению последнего с концентрацией 95% по данным ГХ-МС.

Обсуждение результатов

Проведено выделение эфирозэкстрактивных веществ из вегетативных (кора, листья) и генеративных (соцветия, пыльца) органов тополя черного. В качестве экстрагента использован МТБЭ, обладающий всеми достоинствами диэтилового эфира, но лишенный его недостатков. Он не образует перекисей и не создает повышенной загазованности за счет более высокой температуры кипения. Повышенная по сравнению с диэтиловым эфиром температура экстракции обеспечивает более высокий выход экстракта. В экстрактах определены углеводороды, включая биоактивный сквален, алифатические и тритерпеновые спирты, стеринны. В экстрактах соцветий и пыльцы обнаружен ряд сесквитерпеноидов и кетоны. В кислой части генеративных органов идентифицирован ряд алифатических компонентов с длиной цепи от 14 до 28 атомов углерода, включая гидроксикислоты, а также кислоты коричневого ряда. Сравнение полученных в ходе эксперимента результатов с литературными данными показывает, что использование МТБЭ в качестве экстрагента, а также повышение температуры колонки при ГХ-МС анализе кислых компонентов приводит к идентификации широкого спектра вторичных метаболитов [1, 4, 6, 10, 22, 23].

Таблица 1 показывает выходы экстрактов, неомыляемых веществ и суммарных кислот. Наиболее высокий выход экстрактивных веществ получен при экстракции луба.

Таблица 2 иллюстрирует содержание нейтральных продуктов омыления эфирных экстрактов различных образцов коры тополя в сравнении с компонентами листьев.

Таблица 2 демонстрирует данные о 40 нейтральных компонентах неомыляемого остатка коры и листьев тополя черного, что существенно превышает опубликованные ранее предварительные сведения [23]. Углеводородная фракция состоит из компонентов с длиной цепи от 12 до 31 атомов углерода, причем в листьях содержание углеводородов значительно выше, чем в образцах из коры.

Таблица 1. Выход экстрактивных веществ (ЭВ) из сырья сбора 2014–2017 г. (% от массы воздушно-сухого сырья)

№ п/п	Образец сырья	Выход экстракта, %	Выход НВ, %	Выход кислот, %
1	Кора ветвей с лубом	4.0	1.6	*
2	Кора ветвей без луба (ритидом)	3.8	1.3	*
3	Кора комлевой части ствола	3.5	0.9	*
4	Флоэма (луб) коры ветвей	6.4	1.3	*
5	Кора стволовой части	4.3	1.4	*
6	Листья	4.3	1.5	*
7	Соцветия женских растений	2.6	1.3	1.3
8	Соцветия мужских растений	3.3	1.6	1.7
9	Пыльца	2.0	0.8	1.2

* – данные приведены в публикации 22

Таблица 2. Компоненты неомыляемого остатка, идентифицированные при помощи ХМС-анализа в сырье коры и листьев тополя черного сбора 2014–2016 г. (мг/100 г сырья)

Компонент/образец	1	2	3	4	5	6
Додекан	—**	—	—	—	—	15.2
Тетрадекан	—	—	—	—	0.4	25.6
Пентадекан	—	—	—	—	0.5	28.2
Гексадекан	—	—	—	2.3	0.3	28.8
Гептадекан	—	—	—	1.2	—	26.5
Октадекан	—	—	—	2.4	—	19.3
Нонадекан	—	—	—	—	—	11.6
Эйкозан	5.1	—	—	—	+***	8.9
Генэйкозан	8.2	—	—	—	1.1	70.6
Докозан	5.9	—	—	—	0.4	—
Трикозан	15.4	6.0	—	1.0	2.6	10.2
Пентакозан	43.8	12.5	—	1.5	5.2	58.4
Гексакозан	—	—	—	—	0.5	0.3
Гептакозан	9.1	—	—	1.6	3.8	214.5
Октакозан	8.2	—	—	—	—	13.0
Нонакозан	46.9	7.3	—	0.8	1.5	34.1
Гентриаконтан	26.7	—	—	—	—	—
Сквален	6.2	4.9	—	43.2	36.9	—
Фитол	58.9	16.6	—	4.8	12.0	162.3
Эйкозанол	—	—	—	—	9.7	1.2
Докозанол	—	—	—	—	15.4	3.4
Тетракозанол	61.4	19.4	—	0.7	62.4	12.3
Пентакозанол	—	—	—	—	1.4	—
Гексакозанол	260.8	45.4	117.36	4.1	290.2	17.6
Гептакозанол	—	—	—	—	0.4	—
Октакозанол	—	—	—	—	22.5	3.9
Нонакозанол	—	—	—	—	0.9	—
Фенилэтанол	—	—	—	—	—	8.8
α -токоферол	9.8	7.3	—	35.0	26.0	14.6
γ -токоферол	—	—	—	—	3.8	—
Эуфол	—	—	—	15.9	16.2	—
Бутироспермол	306.6	288.3	144.36	265.4	260.5	25.9
β -Ситостерин	300.8	357.4	305.46	432.2	265.8	167.3
Кампестерин	—	—	—	8.1	2.1	—
Цитростадиенол	—	—	—	13.2	1.6	3.6
β -Амирин	+	82.4	+	56.5	16.0	2.5
α -Амирин+лулеол	326.2	313.9	188.2	229.4	90.3	24.8
24-метилениклоартанол	54.6	95.4	29.7	14.3	3.5	—
Обтузифолиол	12.0	19.2	—	—	—	—

** – Не обнаружен; *** – Обнаружен в количестве менее 0.1 мг/100 г.

В сырье тополя черного тритерпеновые спирты эуфанового строения эуфол и бутироспермол идентифицированы впервые [23]. Ранее они были обнаружены в листьях осины *P. tremula* и древесине тополя осинообразного *P. tremuloides* [10, 27–29]. Содержание бутироспермола в образцах коры тополя значительно. Известны данные о вкладе эфиров бутироспермола, α - и β -амиринов, лулеола в противовоспалительную активность масла ши [30]. Лулеол, α - и β -амирины, β -ситостерин демонстрируют хемопревентивный и противораковый эффекты, проявляют кардиопротекторную, противотуберкулезную и анти-ВИЧ-активность [31–35]. Это означает, что липофильные экстракты коры тополя могут оказывать профилактическое и терапевтическое действие. Прямое определение при помощи ГХ-МС затруднено вследствие практически полного совпадения масс-спектров этих соединений с таковыми ланостерина. Структура эуфола отличается от тиррукаллола и ланостерина лишь пространственной конфигурацией заместителей, что может привести к ошибкам в идентификации этих соединений в натуральном сырье. Структуры подтверждены методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии при сравнении с литературными данными [10, 27–29, 36–38].

^1H ЯМР-спектр ацетата бутироспермола (пиридин, хим. сдвиг, м.д.): 5.32, 5.33 (м., оба по 1H, при C-24 и C-7), 4.75 (д.д., 1H, 3 α -H), 2.10 (с., 3H, Ac), 1.69 (с., 3H, Me-26), 1.75 (с., 3H, Me-27), 0.95 (м., 3H, Me-21), 0.94 (с., 3H, 4 β -Me), 1.01 (с., 3H, 4 α -Me), 1.04 (с., 3H, Me-28), 0.90 (с., 3H, Me-18), 0.79 (с., 3H, Me-19).

^{13}C ЯМР-спектр ацетата бутиролпермола (пиридин, хим.сдвиг, м.д.): 171.1 (C=O), 146.5 (C-8), 131.4 (C-25), 126.2 (C-24), 118.5 (C-7), 81.5 (C-3), 54.0 (C-17), 52.0 (C-14), 51.5 (C-5), 49.5 (C-9), 44.3 (C-13), 38.6 (C-4), 37.4 (C-1), 36.5 (C-20), 36.0 (C-22), 35.5 (C-10), 34.8 (C-15), 34.6 (C-12), 29.2 (C-16), 28.2 (C-27), 28.0 (C-28), 26.3 (C-29), 26.2 (C-23), 25.0 (C-2), 24.5 (C-6), 22.8 (C-19), 21.6 (Ac-метил), 19.3 (C-21), 18.9 (C-11), 18.3 (C-26), 16.6 (C-30), 13.7 (C-18).

Высокое содержание стероидов и тритерпеноидов в вегетативных органах тополя черного позволяет отнести их к перспективному по этим компонентам сырью. Сравнение состава коры комлевой, стволовой и веточной частей показывает несущественные количественные различия. Это означает, что разделение коры на ритидом и флоэму и фракционирование по диаметру ствола не следует включать в технологические схемы переработки.

Исследование состава экстрактов соцветий и пыльцы проводилось аналогично образцам коры тополя. Распределение компонентов приведено в таблицах 3 и 4.

Таблица 3. Компоненты неомыляемого остатка, идентифицированные при помощи ХМС-анализа в сырье соцветий и пыльцы тополя черного сбора 2017 г. (мг/100 г сырья)

Компонент	Образец		
	Соцветия женские	Соцветия мужские	Пыльца
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Гумулен-6,7-эпоксид	–	1.36	–
β -Эвдесмол	10.38	10.57	2.88
α -Эвдесмол	6.18	–	3.56
Кариолан-1,9- β -диол	–	13.19	–
Клован-2- β , 9- α -диол	–	4.95	–
Фенилэтанол	–	–	39.93
Коричный спирт	–	–	3.46
Генэйкозан	–	1.03	2.22
Докозан	–	0.75	3.51
2-Ме-докозан	–	2.59	–
Трикозан	48.27	34.50	45.99
Тетракозан	18.12	7.33	9.86
2-Ме-тетракозан	–	11.81	–
Пентакозан	–	0.48	–
Пентакозан	160.62	87.96	102.14
Гексакозан	44.20	13.27	16.17
2-Ме-гексакозан	–	9.36	–
Гептакозан	9.75	2.36	5.90
Гептакозан	365.40	145.88	126.86
Октакозан	39.70	9.17	8.74
2-Ме-октакозан	–	1.73	–
Нонакозан	31.77	5.96	9.22
Нонакозан	97.18	27.94	37.85
Триаконтан	3.41	–	–
Гентриаконтан	8.14	0.68	–
Сквален	–	12.68	15.73
Фитол	26.85	48.71	31.10
Гексагидрофарнезилацетон	8.37	–	4.29
2-нонадеканон	6.88	7.07	15.59
2-эйкозанон	3.51	–	–
2-генэйкозанон	13.64	26.85	20.53
2-трикозанон	–	2.14	–
2-нонакозанон	–	0.29	–
2,4-пентакозандион	–	–	14.92
2,4-гексакозандион	–	–	10.55
2,4-гептакозандион	–	–	18.25
2,4-октакозандион	–	–	4.08
<i>n</i> -октадеканол	6.59	–	–
<i>n</i> -эйкозанол	35.70	10.08	7.06
<i>n</i> -докозанол	–	2.21	–

Окончание таблицы 3

1	2	3	4
<i>n</i> -тетракозанол	–	10.21	–
<i>n</i> -гексакозанол	–	9.44	–
<i>n</i> -октакозанол	–	1.75	–
8-гептакозанол	–	–	21.78
8-нонакозанол	–	–	19.06
8-гентриаконтанол	–	–	4.08
α -Токоферол	–	1.32	–
β -Амирин	15.74	77.48	23.08
α -Амирин+лулеол	69.78	89.77	10.48
24-метиленициклоартанол	–	6.78	3.27
Цитростадиенол	–	2.98	–
Обтузифолиол	–	1.50	–
Фукостерин	8.26	25.42	7.10
Стигмастанол	5.10	–	2.43
β -Ситостерин	122.95	239.48	42.70
Кампестерин	3.13	6.31	4.23
Эуфол	–	5.53	–
Бутироспермол	28.39	142.29	18.34
Урса-9(11),12-диен-3-ол	–	3.04	–

Таблица 4. Кислоты, идентифицированные при помощи ХМС-анализа в сырье соцветий и пыльцы тополя черного сбора 2017 г. (мг/100 г сырья)

Компонент	<i>P. nigra</i>		
	Соцветия женские	Соцветия мужские	Пыльца
Миристиновая	20.61	8.28	8.31
Пентадекановая	5.67	4.84	–
Пальмитиновая	594.97	205.18	85.38
Гептадекановая	7.25	8.86	2.54
Линолевая	129.12	206.01	98.14
Линоленовая	83.42	314.05	200.65
Стеариновая	112.97	84.89	46.71
Гексадекандиовая	–	4.63	–
Нонандекановая	–	4.74	–
2-Гидроксинадекановая	–	3.80	–
Эруковая	–	7.06	7.29
Арахидиновая	63.77	67.41	31.35
3-Гидроксиэйкозановая	17.52	38.29	16.03
Генэйкозановая	6.08	8.61	–
3-Гидроксигенэйкозановая	9.37	20.42	10.66
Бегеновая	50.51	60.50	17.31
3-Гидроксидокозановая	–	23.28	51.69
Трикозановая	10.52	16.15	3.99
3- Гидрокситрикозановая	–	9.53	3.31
Лигноцериновая	53.04	80.37	20.15
2-Гидрокситетракозановая	–	7.51	–
3-Гидрокситетракозановая	–	14.92	10.64
Пентакозановая	5.63	10.83	2.73
Церотиновая	21.70	32.08	15.05
Гептакозановая	–	4.91	–
Монтановая	9.79	15.98	8.36
Бензойная	–	–	9.38
Коричная	–	38.59	22.13
<i>n</i> -Гидроксикоричная	–	34.09	31.70
<i>n</i> -Метоксикоричная	–	36.61	37.69
3,4-Диметоксикоричная	15.04	112.98	158.43
4-Гидрокси-3-метоксикоричная	–	75.299	186.81
2',6'-Дигидрокси-4'-метоксисалкон	–	–	80.06
Тектохризин	–	–	8.74

Из таблиц 2 и 3 следует, что состав углеводородной фракции соцветий и пыльцы отличается от соответствующих компонентов коры: в ней присутствуют в небольших количествах разветвленные компоненты 2-метилдокозан, 2-метилтетракозан, 2-метилгексакозан и 2-метилоктакозан, а также алкены пентакозен, гептакозен и нонакозен. Идентифицированы 10 алифатических кетонов, в том числе, 2,4-дикетоны. Во фракции алканолов пыльцы присутствуют 8-гептакозанол, 8-нонакозанол и 8-гептриаконтанол.

Из таблицы 4 следует, что основными компонентами кислой фракции экстрактов соцветий и пыльцы являются пальмитиновая, линолевая, стеариновая и линоленовая кислоты. Значительно содержание кислот коричневого ряда, причем в соцветиях женских растений они практически отсутствуют. В отличие от кислот коры и листьев, обнаружены алифатические 2- и 3-гидроксикислоты. В кислой части эфирного экстракта пыльцы присутствуют соединения флавоноидной природы.

Выводы

1. Методами хроматомасс-спектрометрии исследован химический состав МТБЭ-экстракта вегетативных и генеративных органов тополя черного.
2. В экстрактах коры и листьев идентифицированы 40 нейтральных компонентов, в соцветиях и пыльце – 60 нейтральных соединений, в том числе углеводороды, кетоны, алифатические и тритерпеновые спирты, стеринны. 34 компонента впервые обнаружены в кислых фракциях экстрактов соцветий и пыльцы.
3. Основной компонент стеринной фракции – β -ситостерин. Его содержание составляет до 400 мг на 100 г воздушно-сухого сырья.
4. Содержание высокоактивных тритерпеновых спиртов, в том числе диметилстеиринов эуфанового строения бутиролспермола и эуфола (до 300 мг на 100 г воздушно сухого сырья), позволяет считать кору, листья и соцветия тополя черного перспективным растительным сырьем.
5. Соцветия женских растений обогащены алифатическими компонентами, а мужские – тритерпеновыми.

Список литературы

1. Буданцев Л.А. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. М.; СПб., 2009. Т. 2. 513 с.
2. Головкин Б.И., Руденская Р.И., Трофимова И.А., Шретер А.И. Биологически активные вещества растительного происхождения: в 3 т. М., 2001. Т. 1. 369 с.; Т. 2. 433 с.; 2002. Т. 3. 217 с.
3. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Ranales – Thymelaeaceae. Л., 1985. 336 с.
4. Devappa R.K., Rakshit S.K., Dekker R.F.H. Forest biorefinery: Potential of poplar phytochemicals as value-added co-products // *Biotechnology Advances*. 2015. Vol. 33. N6–1. Pp. 681–716.
5. Volk T.A., Verwijst T., Tharakan P.J., Abrahamson L.P., White E.H. Growing fuel: a sustainability assessment of willow biomass crops // *Frontiers in Ecology and the Environment*. 2004. Vol. 2. N8. Pp. 411–418.
6. Palo R.T. Distribution of birch (*Betula* spp.), willow (*Salix* spp.), and poplar (*Populus* spp.) secondary metabolites and their potential role as chemical defense against herbivores // *Journal of Chemical Ecology*. 1984. N10. Pp. 499–520.
7. Fernandez M.P., Watson P.A., Breuil C. Gas chromatography – mass spectrometry method for the simultaneous determination of wood-extractive compounds in quaking aspen // *Journal of Chromatography A*. 2001. Vol. 922. N1–2. Pp. 225–233.
8. Дикорастущие полезные растения России / отв. ред. А.Л. Буданцев, Е.Е. Лесниовская. СПб.: Изд-во СПХФА, 2001. 663 с.
9. Фаустова Н.М. Химический состав коры и древесины осины *Populus tremula* L.: автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2005. 20 с.
10. Roshchin V., Poverinova O., Raldugin V., Pentegova V. Triterpene alcohols from *Populus tremula* L. leaves // *Chemistry of Natural Compounds*. 1987. Vol. 22. N4. P. 487.
11. Lindgren B.O., Svahn C.M. Separation of trimethylsilyl ethers by thin layer chromatography. Triterpens in wood from *Populus tremula* L. // *Acta Chemica Scandinavica*. 1966. Vol. 20. N7. Pp. 1763–1768.
12. Алексеева Е.А., Агранат А.Л., Солодкий Ф.Т. Химический состав липидов коры осины // *Гидролизная и лесохимическая промышленность*. 1970. №5. С. 13–14.
13. Алексеева Е.А., Пялкин В.Н., Агранат А.Л., Солодкий Ф.Т. Состав жирных кислот липидов коры осины // *Известия высших учебных заведений*. 1970. №6. С. 96–98.
14. Алексеева Е.А. Изучение химического состава липидов коры осины и разработка технологии получения из них биоактивных веществ: дисс. ... канд. техн. наук. Л.: СПбГЛТА, 1970. 163 с.
15. Долгодворова С.Я., Бурлакова Р.Ф., Перышкина Г.И., Черняева Г.Н. Содержание липидов в древесине и коре осины // *Химия древесины*. 1988. №4. С. 95–98

16. Кузнецов Б.И., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химические продукты из древесной коры. Красноярск, 2012. 260 с.
17. Боголицын К.Г., Гусакова М.А., Слобода А.А., Покрышкин С.А. Химический состав экстрактивных веществ здоровой и фаутной древесины осины (*Populus tremula*) // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. №9. С. 2169–2174.
18. Debbache N., Atmani D., Atmani Dj. Chemical analysis and biological activities of *Populus nigra*, flower buds extracts as source of propolis in Algeria // *Industrial Crops and Products*. 2014. Vol. 53. N2. Pp. 85–92.
19. Vardar-Ünlü G., Silici S., Ünlü M. Composition and in vitro antimicrobial activity of *Populus* buds and poplar-type propolis // *World Journal of Microbiology & Biotechnology*. 2008. Vol. 24. N7. Pp. 1011–1017.
20. Isidorov V.A., Vinogorova V.T. GC-MS Analysis of compounds extracted from buds of *Populus balsamifera* and *Populus nigra* // *Zeitschrift für Naturforschung*. 2003. Vol. 58. N5–6. Pp. 355–360.
21. Jerkovič I., Mastelič J. Volatile compounds from leaf-buds of *Populus nigra* (Salicaceae) // *Phytochemistry*. 2003. Vol. 63. N1. Pp. 109–113
22. Kukina T.P., Elshin I.A., Sal'nikova O.I. Comparative Analysis of Aliphatic, Phenolcarboxylic, and Triterpenic Acids from *Populus nigra* and *Salix alba* Barks // *Chemistry of Natural Compounds*. 2017. Vol. 53. N5. Pp. 941–943.
23. Kukina T.P., Elshin I.A., Eltsov I.V. Integration of “willow energy” with extraction technologies // *Ecology & Safety*. 2017. Vol. 11. Pp. 299–306.
24. Кукина Т.П. Биологически активные изопреноиды листьев облепихи: дисс. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1992. 113 с.
25. Кукина Т.П., Баяндина И.И., Покровский Л.М. Неполарные компоненты экстрактов зверобоя продырявленного // *Химия растительного сырья*. 2007. №3. С. 39–45.
26. Кукина Т.П., Щербakov Д.Н., Генъш К.В., Тулышева Е.А., Сальникова О.И., Гражданников В.Е., Колосова Е.А. Биоактивные компоненты древесной зелени облепихи *Hippophae rhamnoides* L. // *Химия растительного сырья*. 2016. №1. С. 37–42.
27. Abramovitch R.A., Micetich R.G., Smith S.J. Extractives from *Populus tremuloides* (aspen poplar) heartwood // *Tappi*. 1963. Vol. 46. N1. Pp. 37–40.
28. Abramovitch R.A., Micetich R.G. Extractives from *Populus tremuloides* heartwood: the structure and synthesis of tremulone // *Canadian Journal of Chemistry*. 1962. Vol. 40. N10. Pp. 2017–2022.
29. Abramovitch R.A., Micetich R.G. Extractives from *Populus tremuloides* heartwood the triterpene alcohols // *Canadian Journal of Chemistry*. 1963. Vol. 41. Pp. 2362–2367
30. Akihisa T., Kojima N., Kikuchi T., Yasukawa K., Tokuda H., Masters E.T., Manosroi A. Anti-Inflammatory and Chemopreventive Effects of Triterpene Cinnamates and Acetates from Shea Fat // *Journal of Oleo Science*. 2010. Vol. 59. N6. Pp. 273–280
31. Mavar-Manga H., Haddad M., Pieters L., Baccelli C., Penge A., Quetin-Leclercq J. Anti-inflammatory compounds from leaves and root bark of *Alchornea cordifolia* (*Schumach. & Thonn.*) Mull. Agr. // *Journal of Ethnopharmacology*. 2008. Vol. 115. Pp. 25–29.
32. Patent 05186326 (JP). Skin aging preventing cosmetics containing lupeol and or its organic acid esters / M. Nishida, H. Naeshiro, T. Asai, O. Hashimoto / 1994.
33. Bin Sayeed M.S., Karim S.M.R., Sharmin T., Morshed M.M. Critical Analysis on Characterization, Systemic Effect, and Therapeutic Potential of Beta-Sitosterol: A Plant-Derived Orphan Phytosterol // *Medicines*. 2016. Vol. 3. Pp. 29–54. DOI: 10.3390/medicines3040029.
34. Vazquez L.H., Palazon J., Navarro-Ocaca A. The Pentacyclic Triterpenes α , β -amyryns: A Review of Sources and Biological Activities // *Phytochemicals – A Global Perspective of Their Role in Nutrition and Health*. 2012. Pp. 488–501.
35. Gallo M.B.C., Sarachine M.J. Biological Activities of Lupeol // *International Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*. 2009. Pp. 46–66.
36. Itoh T., Tamura T., Matsumoto T. Tirucalla-7,24-dienol: A New Triterpene Alcohol from Tea Seed Oil // *Lipids*. 1976. Vol. 11. N6. Pp. 434–441.
37. Itoh T., Tamura T., Matsumoto T. Sterols, Methylsterols, and Triterpene Alcohols in Three Theaceae and Some Other Vegetable Oils // *Lipids*. 1974. Vol. 9. N3. Pp. 173–184.
38. Alves C.C.F., Cranchi D.C., Carvalho M.G., Silva S.J. Triterpenos, esteróide glicosilado e alcalóide isolados de *Simira glaziovii* // *Floresta e Ambiente*. 2001. Vol. 8. N1. Pp. 174–179.

Поступила в редакцию 27 декабря 2018 г.

После переработки 4 марта 2019 г.

Принята к публикации 9 апреля 2019 г.

Для цитирования: Кукина Т.П., Елшин И.А., Сальникова О.И., Ельцов И.В. Алифатические и тритерпеновые продукты омыления эфирных экстрактов *Populus nigra* L. // *Химия растительного сырья*. 2019. №3. С. 109–118. DOI: 10.14258/jcpr.2019034951.

Kukina T.P.^{1*}, Elshin I.A.¹, Salmikova O.I.¹, Eltsov I.V.² ALIPHATIC AND TRITERPENOIC PRODUCTS OF ETHER EXTRACTS SAPONIFICATION OF POPULUS NIGRA L.

¹ Novosibirsk Institute of Organic Chemistry named after N.N. Vorozhtsova SB RAS, pr. Lavrentieva, 9, Novosibirsk, 630090 (Russia), e-mail: kukina@nioch.nsc.ru

² Novosibirsk State University, ul. Pirogova, 2, Novosibirsk, 630090 (Russia)

Our investigation deals with extractives which content about 15% of whole biomass. The extracts obtained from poplar bark and foliage, and purified phytochemicals arising from these extracts, can find various applications, e.g., as biopharmaceuticals, food additives and nutraceuticals, biopesticides, and cosmetic products. Composition of neutral lipophilic compounds of poplar bark and foliage was studied as far as inflorescences of male and female plants and pollen. Tert-butyl methyl ether (TBME) was used as an extraction solvent for raw materials having all the advantages of diethyl ether, but devoid of its disadvantages. It does not form peroxides and does not create increased gas content due to the higher boiling point. TBME-extracts were investigated by gas chromatography–mass-spectrometry (GC-MS). We found more than 40 lipophilic neutral constituents from raw materials of poplar bark and foliage. 60 lipophilic neutral constituents from raw materials of florescences and pollen including alkanes, sterols, aliphatic and triterpenoic alcohols as far as 34 acidic compounds were identified by GC-MS. The content of inflorescences and pollen extracts differs from bark and foliage constituents.

Keywords: extractive substances, gas chromatography–mass-spectrometry, tert-butyl methyl ether.

References

1. Budantsev L.A. *Rastitel'nyye resursy Rossii: Dikorastushchiye tsvetkovyye rasteniya, ikh komponentnyy sostav i biologicheskaya aktivnost'*. [Plant resources of Russia: Wild flowering plants, their component composition and biological activity]. Moscow, St. Petersburg, 2009, vol. 2, 513 p. (in Russ.).
2. Golovkin B.I., Rudenskaya R.I., Trofimova I.A., Shreter A.I. *Biologicheski aktivnyye veshchestva rastitel'nogo proiskhozhdeniya: v 3 t.* [Biologically active substances of plant origin: in 3 volumes]. Moscow, 2001, vol. 1, 369 p.; vol. 2, 433 p.; 2002, vol. 3, 217 p. (in Russ.).
3. *Rastitel'nyye resursy SSSR. Tsvetkovyye rasteniya, ikh khimicheskii sostav, ispol'zovaniye; Semeystva Paeoniaceae – Thymelaeaceae.* [Plant resources of the USSR. Flowering plants, their chemical composition, use; Families Paeoniaceae – Thymelaeaceae]. Leningrad, 1985, 336 p. (in Russ.).
4. Devappa R.K., Rakshit S.K., Dekker R.F.H. *Biotechnology Advances*, 2015, vol. 33, no. 6–1, pp. 681–716.
5. Volk T.A., Verwijst T., Tharakan P.J., Abrahamson L.P., White E.H. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2004, vol. 2, no. 8, pp. 411–418.
6. Palo R.T. *Journal of Chemical Ecology*, 1984, no. 10, pp. 499–520.
7. Fernandez M.P., Watson P.A., Breuil C. *Journal of Chromatography A*, 2001, vol. 922, no. 1–2, pp. 225–233.
8. *Dikorastushchiye poleznyye rasteniya Rossii* [Wild useful plants of Russia], ed. A.L. Budantsev, Ye.Ye. Lesiovskaya. St. Petersburg, 2001, 663 p. (in Russ.).
9. Faustova N.M. *Khimicheskii sostav kory i drevesiny osiny Populus tremula L.: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk.* [The chemical composition of the bark and wood of aspen *Populus tremula L.*: abstract dis. ... cand. chem. sciences]. St. Petersburg, 2005, 20 p. (in Russ.).
10. Roshchin V., Poverinova O., Raldugin V., Pentegova V. *Chemistry of Natural Compounds*, 1987, vol. 22, no. 4, p. 487.
11. Lindgren B.O., Svahn C.M. *Acta Chemica Scandinavica*, 1966, vol. 20, no. 7, pp. 1763–1768.
12. Alekseyeva Ye.A., Agranat A.L., Solodkiy F.T. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'*, 1970, no. 5, pp. 13–14. (in Russ.).
13. Alekseyeva Ye.A., Pyalkin V.N., Agranat A.L., Solodkiy F.T. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy*, 1970, no. 6, pp. 96–98. (in Russ.).
14. Alekseyeva Ye.A. *Izucheniye khimicheskogo sostava lipidov kory osiny i razrabotka tekhnologii polucheniya iz nikh bioaktivnykh veshchestv: diss. ... kand. tekhn. nauk.* [The study of the chemical composition of lipids of aspen bark and the development of technology for obtaining bioactive substances from them: Diss. ... cand. tech. sciences]. Leningrad, 1970, 163 p. (in Russ.).
15. Dolgodvorova S.Ya., Burlakova R.F., Peryshkina G.I., Chernyayeva G.N. *Khimiya drevesiny*, 1988, no. 4, pp. 95–98. (in Russ.).
16. Kuznetsov B.I., Levdanskiy V.A., Kuznetsova S.A. *Khimicheskiye produkty iz drevesnoy kory.* [Chemical products from wood bark]. Krasnoyarsk, 2012, 260 p. (in Russ.).
17. Bogolitsyn K.G., Gusakova M.A., Sloboda A.A., Pokryshkin S.A. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2014, no. 9, pp. 2169–2174. (in Russ.).
18. Debbache N., Atmani D., Atmani Dj. *Industrial Crops and Products*, 2014, vol. 53, no. 2, pp. 85–92.
19. Vardar-Ünlü G., Silici S., Ünlü M. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2008, vol. 24, no. 7, pp. 1011–1017.
20. Isidorov V.A., Vinogorova V.T. *Zeitschrift für Naturforschung*, 2003, vol. 58, no. 5–6, pp. 355–360.
21. Jerkovič I., Mastelič J. *Phytochemistry*, 2003, vol. 63, no. 1, pp. 109–113.
22. Kukina T.P., Elshin I.A., Sal'nikova O.I. *Chemistry of Natural Compounds*, 2017, vol. 53, no. 5, pp. 941–943.
23. Kukina T.P., Elshin I.A., Eltsov I.V. *Ecology & Safety*, 2017, vol. 11, pp. 299–306.
24. Kukina T.P. *Biologicheski aktivnyye izoprenoidy list'yev oblepikhi: diss. ... kand. khim. nauk.* [Biologically active isoprenoids of sea buckthorn leaves: Diss. ... cand. chem. sciences]. Novosibirsk, 1992, 113 p. (in Russ.).

* Corresponding author.

25. Kukina T.P., Bayandina I.I., Pokrovskiy L.M. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2007, no. 3, pp. 39–45. (in Russ.).
26. Kukina T.P., Shcherbakov D.N., Gen'sh K.V., Tulysheva Ye.A., Sal'nikova O.I., Grazhdannikov V.Ye., Kolosova Ye.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2016, no. 1, pp. 37–42. (in Russ.).
27. Abramovitch R.A., Micetich R.G., Smith S.J. *Tappi*, 1963, vol. 46, no. 1, pp. 37–40.
28. Abramovitch R.A., Micetich R.G. *Canadian Journal of Chemistry*, 1962, vol. 40, no. 10, pp. 2017–2022.
29. Abramovitch R.A., Micetich R.G. *Canadian Journal of Chemistry*, 1963, vol. 41, pp. 2362–2367.
30. Akihisa T., Kojima N., Kikuchi T., Yasukawa K., Tokuda H., Masters E.T., Manosroi A. *Journal of Oleo Science*, 2010, vol. 59, no. 6, pp. 273–280.
31. Mavar-Manga H., Haddad M., Pieters L., Baccelli C., Penge A., Quetin-Leclercq J. *Journal of Ethnopharmacology*, 2008, vol. 115, pp. 25–29.
32. Patent 05186326 (JP). 1994.
33. Bin Sayeed M.S., Karim S.M.R., Sharmin T., Morshed M.M. *Medicines*, 2016, vol. 3, pp. 29–54. DOI: 10.3390/medicines3040029
34. Vazquez L.H., Palazon J., Navarro-Ocaca A. *Phytochemicals – A Global Perspective of Their Role in Nutrition and Health*, 2012, pp. 488–501.
35. Gallo M.B.C., Sarachine M.J. *International Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, 2009, pp. 46–66.
36. Itoh T., Tamura T., Matsumoto T. *Lipids*, 1976, vol. 11, no. 6, pp. 434–441.
37. Itoh T., Tamura T., Matsumoto T. *Lipids*, 1974, vol. 9, no. 3, pp. 173–184.
38. Alves C.C.F., Cranchi D.C., Carvalho M.G., Silva S.J. *Floresta e Ambiente*, 2001, vol. 8, no. 1, pp. 174–179.

Received December 27, 2018

Revised March 4, 2019

Accepted April 9, 2019

For citing: Kukina T.P., Elshin I.A., Salnikova O.I., Eltsov I.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 109–118. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019034951.